

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-528965

(P 2003-528965 A)

(43) 公表日 平成15年9月30日 (2003. 9. 30)

(51) Int. C1.⁷
 C 0 9 D 11/00
 B 4 1 J 2/01
 B 4 1 M 5/00
 C 0 9 B 62/25
 D 0 6 P 1/382

識別記号

F I
 C 0 9 D 11/00
 B 4 1 M 5/00
 C 0 9 B 62/25
 D 0 6 P 1/382
 5/00

テマコト[®] (参考)
 2C056
 E 2H086
 4H056
 4H057
 4J039

審査請求	未請求	予備審査請求	有	(全35頁)	最終頁に続く
------	-----	--------	---	--------	--------

(21) 出願番号 特願2001-571827 (P2001-571827)
 (86) (22) 出願日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年9月30日 (2002. 9. 30)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB01/00508
 (87) 國際公開番号 WO01/072907
 (87) 國際公開日 平成13年10月4日 (2001. 10. 4)
 (31) 優先権主張番号 600/00
 (32) 優先日 平成12年3月28日 (2000. 3. 28)
 (33) 優先権主張国 スイス (CH)
 (81) 指定国 E P (A T, B E, C H, C Y,
 D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I
 T, L U, M C, N L, P T, S E, T R), B R, C
 A, J P, K R, U S

(71) 出願人 クラリアント インターナショナル リミ
 ティド
 スイス国, ツェーハー-4132 ムッテンツ,
 ロータウシュトラーゼ 61
 (72) 発明者 ハーゼマン, ルードビク
 ドイツ連邦共和国, 79379 ミュルハイム
 -ニーデルバイラー, ミューレンバッハベ
 ク 4
 (72) 発明者 ペドラツツィ, ラインハルト
 スイス国, ツェーハー-4123 アルシュビ
 ル, グラーベンマットベク 59/7
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

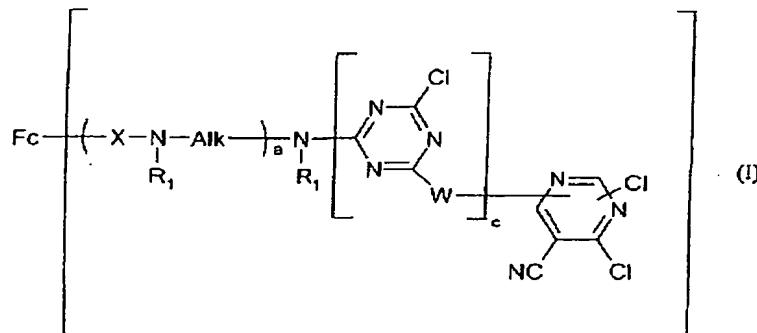
(54) 【発明の名称】記録材料の印刷のための組成物

(57) 【要約】

インクジェット印刷プロセスによって、記録材料、特に纖維織物材料、紙及び紙状基体及びプラスチックフィルム及びプラスチック透明体に印刷するための組成物を提供する。この組成物は、(1) 請求項1で示される置換

基を有する式(I)の染料及び式(I)の化合物の混合、(2) 水、又は水と有機溶媒、無水有機溶媒若しくは低融点の固体との混合物を含む媒体、並びに(3) 隨意の更なる添加剤を含有する。

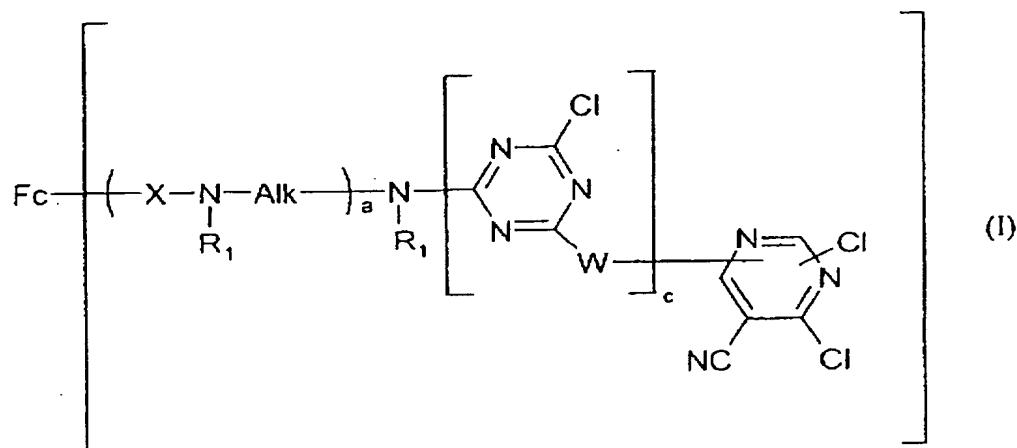
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 遊離酸若しくは塩としての式(I)の少なくとも1種の染料、又はその混合：

【化1】



(Fcは、アゾ、ホルマザン、フタロシアニン、アゾメチン、オキサジン、チアジン、フェナジン又はトリフェニルメタン系の、金属を含有しない又は金属を含有する水溶性発色団のラジカルであり、これは更なる纖維反応性基を有していてよい、

それぞれのaは、独立に0又は1であり、

それぞれのbは、独立に1又は2であり、

cは、0又は1であり、

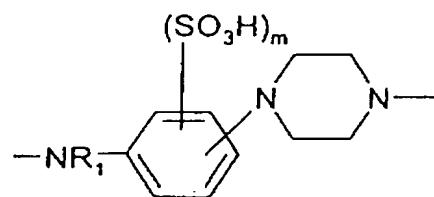
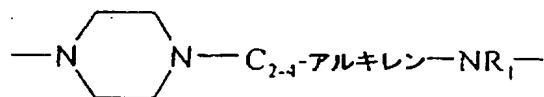
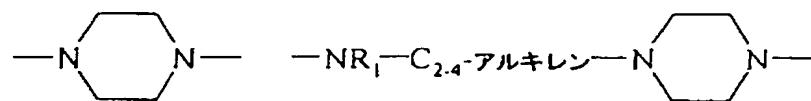
それぞれのXは、独立に直接結合、-CO-又は-SO₂-であり、

それぞれのR₁は、独立に水素、不飽和のC₁~₄アルキル、又はヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、-SO₃H-、-OSO₃H若しくは-COOHで置換されたC₁~₄アルキルであり、

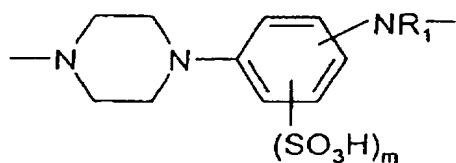
それぞれのAlkは、独立にC₂~₄アルキレンであり、

それぞれのWは、独立に-NR₁-B₁-NR₁、

【化2】



又は

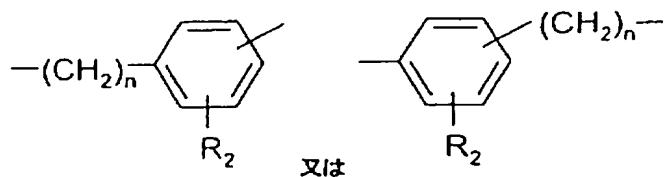
 $(\text{SO}_3\text{H})_m$

である、

(mは、0又は1であり、且つ

B₁は、C₂～₆アルキレン、間に—O—又は—NR₁—が存在するC₂～₆アルキレン鎖、1若しくは2のヒドロキシル基によって若しくはカルボキシル基によって置換されたC₃～₆アルキレンであり、又は

【化3】



である、

(nは、0、1、2、3又は4であり、且つ

R_2 は、水素、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシ、 $-COOH$ 又は、 SO_3H である)))、

(2) 水、又は水と有機溶媒、無水有機溶媒若しくは低融点の固体との混合物を含む媒体、並びに

(3) 隨意の更なる添加剤、

を含有する、インクジェット印刷プロセスによって、記録材料、特に纖維材料、紙及び紙状基体、及びプラスチックフィルムに印刷する組成物。

【請求項2】 1～35部の、式(I)の染料及び／又はその塩、又は式(I)の様々な染料の混合、

65～99部の、水、又は水と有機溶媒、無水有機溶媒若しくは低融点の固体の混合を含む媒体、並びに隨意に、

0～5部の、1又は複数の添加剤、

を含有し、全ての部の合計が100であることを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 6部の、式(I)の染料及び／又はその塩、又は式(I)の様々な染料の混合、

20部の、グリセロール、及び

74部の、水、

を含有することを特徴とする、請求項1又は2のいずれかに記載の組成物。

【請求項4】 2部の、式(I)の染料及び／又はその塩、又は式(I)の様々な染料の混合、及び

98部の、90部の水及び10部の2-ピロリドンからなる媒体、

を含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項5】 前記染料の合計重量に基づいて、塩の合計含有率が0.5wt%未満であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 記録材料の印刷のためのインクジェット印刷プロセスでの、請求項1～5のいずれかに記載の組成物の使用。

【請求項7】 紙及び紙状基体、纖維織物材料及びプラスチックフィルム及

びプラスチック透明体の印刷のための、請求項 6 に記載の使用。

【請求項 8】 前記記録材料の印刷のための多色印刷プロセスでの、請求項 1～5 のいずれかに記載の組成物の使用。

【請求項 9】 三色印刷プロセスを使用することを特徴とする、請求項 8 に記載の使用。

【請求項 10】 紙及び紙状基体、纖維織物材料及びプラスチックフィルム及びプラスチック透明体の印刷のための、請求項 8 又は 9 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、インクジェット印刷プロセスによって記録材料、特に紙又は紙状基体、繊維織物材料、プラスチックフィルム及びプラスチック透明体に印刷するための組成物、インクジェット印刷プロセスによる上述の記録材料への印刷のための組成物の使用、並びにこの組成物によって印刷された記録材料に関する。

【0002】

インクジェット印刷プロセスは、産業的な用途で比較的重要になってきている。このプロセスは最近では、印刷クリーンプロセスに代わって織物産業で使用されるようになってきている。インクジェット印刷プロセスではもはや個々のスクリーンを作る必要がないので、かなりの費用及び時間の節約が結果として可能である。

【0003】

インクジェット印刷プロセスは既知である。以下では、インクジェット印刷の原理を簡単にのみ説明する。この技術の詳細は、例えばR. W. Kenyonの「Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems」のInk-Jet-Printingの章、Peter Gregory (編集)、Blackie Academic & Professional、Chapmann & Hall (1996年)、p. 113~138、及びここで挙げられている参考文献で説明されている。

【0004】

インクジェット印刷プロセスでは、インクの個々の滴がノズルから、制御された様式で基体に噴霧される。連続インクジェット法及びドロップオンーデマンド法が、この目的のために主に使用されている。連続インクジェット法では、滴を連續的に作り、印刷のために必要な滴は収集容器に送られ、再使用される。対称的に非連続ドロップオンーデマンド法では、必要に応じて滴が作られ、印刷される。すなわち滴が印刷のために必要とされるときにのみ作られる。滴は、例えば圧電インクジェットヘッドによって又は熱エネルギーによって (バブルジ

エット（登録商標））作ることができる。

【0005】

隣接させて黄色、マゼンタ色又はシアン色のインクを伴う少なくとも1つのノズルを更に配置することによって、高品質の色の再現性を得ることが可能である。この方法は多色印刷として既知であり、又は3色成分を使用する場合には三色印刷として言及する。

【0006】

本発明の組成物は全ての既知の適当なインクジェット印刷機で、紙又は紙状基体、繊維織物材料、プラスチックフィルム及びプラスチック透明体に印刷するために使用することができる。これは、単色印刷での使用に適用されるだけでなく、多色印刷、特に三色印刷に適用される。

【0007】

インクジェット印刷プロセスのためのインク組成物は、インクジェットインクの特定の要求に適合した適当な導電性、貯蔵における無菌状態、表面張力及び粘度を有さなければならない。更に記録材料への印刷物は、良好な性質及び堅牢性を持たなければならない。

【0008】

上述のように有益な記録材料は好ましくは、紙及び紙状基体、繊維織物材料、プラスチックフィルム及びプラスチック透明体である。しかしながらガラス及び金属も使用することができる。

【0009】

有益な紙又は紙状基体としては、全ての既知のそのような材料を挙げができる。好ましくは、紙又は紙状基体は、特にインク組成物を受け取りやすい材料で少なくとも一方の面がコーティングされている。このような紙又は紙材料は、ドイツ国特許3018342号、同第4446551号、ヨーロッパ特許第164196号、及び同第875393号明細書で特に説明されている。

【0010】

有益な繊維織物材料は特に、ヒドロキシ含有繊維材料である。好ましくはセルロースからなる又はセルロースを含むセルロース繊維材料である。この例は、天

然纖維材料、例えばコットン、リネン又は麻及び再生纖維材料、例えばビスコース、及びリオセル（lyocell）である。

【0011】

特に好ましいものは、ビスコース又は好ましくはコットンである。上述の纖維材料は好ましくは、シート状織物、ループニット又は編み物である。

【0012】

本発明の好ましい態様では、纖維材料の予備処理を印刷の前に行い、それによって印刷される纖維材料を初めに水性アルカリ溶液で処理し、処理した材料を所望に応じて乾燥する。

【0013】

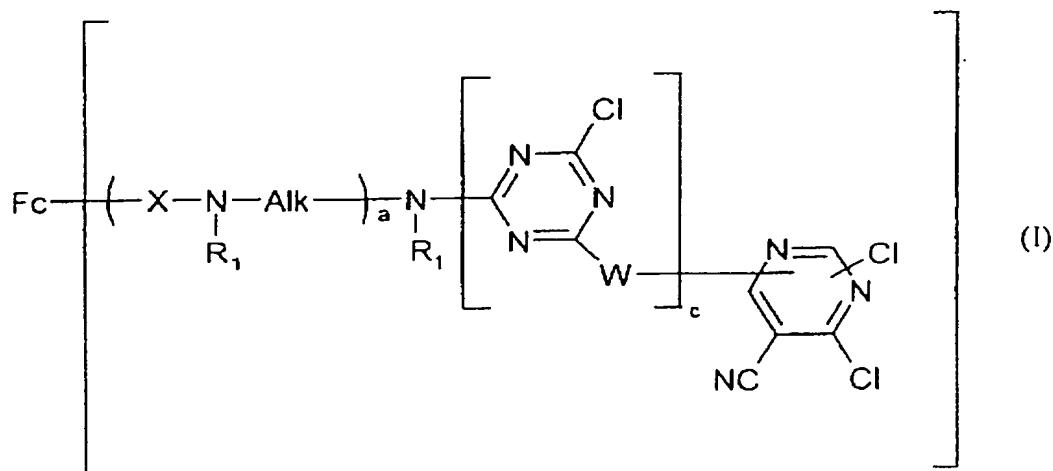
有益なプラスチックフィルム又はプラスチック透明体としては、全ての既知のそのような材料を挙げることができる。好ましいものとしては、インク組成物を特に受け取りやすい材料で少なくとも一方の面がコーティングされたプラスチックフィルム又はプラスチック透明体を挙げることができる。このようなプラスチックフィルム又はプラスチック透明体は特に、ヨーロッパ特許第755332号、米国特許第4935307号、同第4956230号、同第5134198号、及び同第5219928号明細書を挙げができる。

【0014】

本発明は、インクジェット印刷プロセスによって、記録材料、好ましくは紙及び紙状基体、纖維織物材料、プラスチックフィルム及びプラスチック透明体に印刷するための組成物を提供する。この組成物は、下記の（1）～（3）を含有する：

（1）遊離酸若しくは塩としての式（I）の少なくとも1種の染料、又はその混合：

【化4】



(Fc c は、アゾ、ホルマザン、フタロシアニン、アゾメチン、オキサジン、チアジン、フェナジン又はトリフェニルメタン系の、金属を含有しない又は金属を含有する水溶性発色団のラジカルであり、これは更なる纖維反応性基を有していくよい、

それぞれの a は、独立に 0 又は 1 であり、

それぞれの b は、独立に 1 又は 2 であり、

c は、0 又は 1 であり、

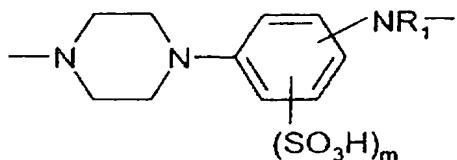
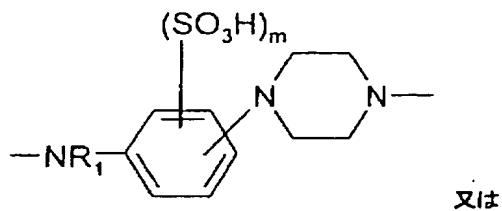
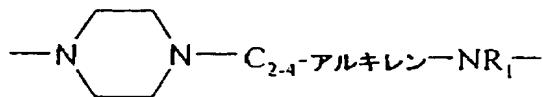
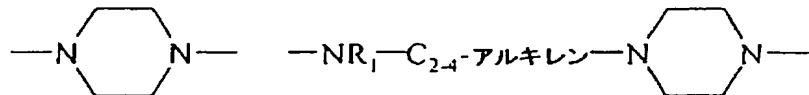
それぞれの X は、独立に直接結合、-CO- 又は-SO₂- であり、

それぞれの R₁ は、独立に水素、不飽和の C₁~₄アルキル、又はヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、-SO₃H-、-OSO₃H 若しくは-COOH で置換された C₁~₄アルキルであり、

それぞれの Alk は、独立に C₂~₄アルキレンであり、

それぞれの W は、独立に -NR₁-B₁-NR₁、

【化5】

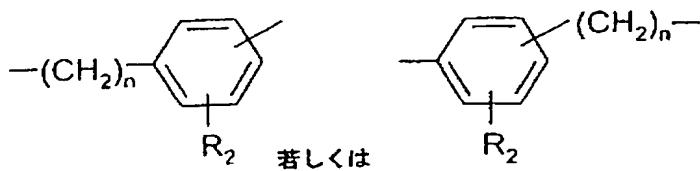


である、

(mは、0又は1であり、且つ

B_1 は、 $\text{C}_{2\sim 6}$ アルキレン、間に $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}_1-$ が存在する $\text{C}_{2\sim 6}$ アルキレン鎖、1若しくは2のヒドロキシル基によって若しくはカルボキシル基によって置換された $\text{C}_{3\sim 6}$ アルキレンであり、又は

【化6】



である、

(nは、0、1、2、3又は4であり、且つ
 R_2 は、水素、 C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシ、 $-COOH$ 又は $-SO_3H$
 である))) 、

(2) 水、又は水と有機溶媒、無水有機溶媒若しくは低融点の固体との混合物
 を含む媒体、並びに

(3) 隨意の更なる添加剤。

【0015】

本発明の印刷インク組成物のために使用する染料は主に、ドイツ国特許公開第3918653号明細書で知られている。ドイツ国特許公開第3918653号明細書で説明されている全ての染料、及び下位の群、及び示されている好ましい趣旨、及び例1～520は、ここで参照して本明細書の記載に含める。これらの化合物の調製は、ドイツ国特許公開第3918653号明細書で示されている合成方法によって同様に行う。

【0016】

インク中で使用する式(I)の染料は、塩が少ないことが好ましく、すなわち染料の重量に基づいて全塩含有率が0.5wt%未満であることが好ましい。比較的塩含有率が高い染料(それらの調製及び/又は続くエキステンダーの添加による)は、例えば限外ろ過、逆浸透又は透析のような膜分離プロセスによって、脱塩することができる。

【0017】

好ましくはインク中の染料は、排他的なスルホ含有水溶性反応性染料である。

【0018】

好ましくはインクは、インクの全重量に基づいて上述の式(I)の合計量が、1～35wt%、特に2～35wt%、好ましくは2～30wt%、より好ましくは2.5～20wt%である。

【0019】

インクは、99～65wt%、特に98～65wt%、好ましくは98～70wt%、より好ましくは97.5～80wt%の上述の媒体(2)を含有する。これは、水と有機溶媒、無水有機溶媒又は低融点の固体との混合物を含む。

【0020】

前記媒体（2）が、水と有機溶媒又は無水有機溶媒を含有する混合物である場合、式（1）の前記染料又はその混合物は好ましくはこの媒体に完全に溶解する。

【0021】

好ましくは式（1）の染料又はその混合物の、20°Cの媒体（2）中での溶解度は2.5wt%以上である。

【0022】

本発明のインク組成物を、紙又は紙状基体の印刷のために使用する場合、インクは好ましくは下記の組成物と共に使用する。

【0023】

媒体が水と有機溶媒との混合物である場合、水の有機溶媒に対する重量比は、好ましくは99:1~1:99、より好ましくは99:1~50:50、特に好ましくは95:5~80:20である。

【0024】

水との混合物中に含有される有機溶媒は、水溶性溶媒又は様々な水溶性溶媒の混合物であることが好ましい。好ましい水溶性有機溶媒はC₁~₆アルコール、好ましくはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、n-ペントノール、シクロペントノール、及びシクロヘキサンノール；直鎖アミド、好ましくはジメチルホルムアミド又はジメチルアセトアミド；ケトン及びケトアルコール、好ましくはアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンノン及びジアセトンアルコール；水混和性エーテル、好ましくはテトラヒドロフラン及びジオキサン；ジオール、好ましくは2~12個の炭素原子を有するジオール、例えば1,5-ペニタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコール及びチオジグリコール及びオリゴー及びポリーアルキレングリコール、好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール；トリオール、好ましくはグリセロール及び1,2,6-ヘキサンジオール；ジオールのモノ

$-C_{1-4}$ アルキルエーテル、好ましくは2~12個の炭素原子を有するジオールのモノ- C_{1-4} アルキルエーテル、特に好ましくは2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エタノール、2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エタノール及びエチレングリコールモノアリルエーテル；環状アミド、好ましくは2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、カプロラクタム及び1,3-ジメチルイミダゾリドン；環状エステル、好ましくはカプロラクトン；スルホキシド、好ましくはジメチルスルホキシド及びスルホランである。

【0025】

好ましい組成物では、(2)の媒体は、水と少なくとも2種又はそれよりも多くの水溶性有機溶媒、より好ましくは2~8種の水溶性有機化合物を含有する。

【0026】

特に好ましい水溶性溶媒は環状アミド、特に2-ピロリドン、N-メチルピロリドン及びN-エチルピロリドン；ジオール、好ましくは1,5-ペンタンジオール、エチレングリコール、チオジグリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコール；及びジオールのモノ- C_{1-4} アルキル及び C_{1-4} アルキルエーテル、より好ましくは2~12個の炭素原子を有するジオールのモノ- C_{1-4} アルキルエーテル、特に好ましくは2-メトキシ-2-エトキシ-2-エトキシエタノールである。

【0027】

好ましい媒体(2)は、下記の(a)及び(b)を含有する：

(a) 75~95重量部の水、及び

(b) 25~5重量部の、1又は複数の下記の溶媒：ジエチレングリコール、2-ピロリドン、チオジグリコール、N-メチルピロリドン、シクロヘキサンオール、カプロラクトン、カプロラクタム及び1,5-ペンタンジオール。

(ここでは重量部で示しており、(a)及び(b)の全ての重量部の合計は100になる)

【0028】

水と 1 又は複数の有機溶媒を含有する更なる有益なインク組成物の例は、米国特許第 4 9 6 3 1 8 9 号、同第 4 7 0 3 1 1 3 号、同第 4 6 2 6 2 8 4 号、及びヨーロッパ特許第 4 2 5 1 5 0 号明細書で見出すことができる。

【0029】

(2) の媒体が無水の（すなわち水が 1 w t %未満の）有機溶媒を含有する場合、この溶媒の沸点は 30 ~ 200°C、より好ましくは 40 ~ 150°C、特に好ましくは 50 ~ 125°C である。

【0030】

有機溶媒は、水に不溶性、水溶性又はこのような溶媒の混合でよい。

【0031】

好ましい水溶性有機溶媒は、全ての上述の水溶性有機溶媒及びそれらの混合である。

【0032】

好ましい水に不溶性の溶媒としては特に、脂肪族炭化水素；エステル、好ましくはエチルアセテート；塩素化炭化水素、好ましくは CH₂Cl₂；及びエーテル、好ましくはジエチルエーテル；及びそれらの混合である。

【0033】

(2) の液体媒体が水に不溶性の有機溶媒を含有している場合、極性溶媒を加えて、液体媒体中での染料の溶解性を増加させることが好ましい。

【0034】

そのような極性溶媒の例は、C₁~₄-アルコール、好ましくはエタノール又はプロパノール；ケトン、好ましくはメチルエチルケトンである。

【0035】

無水有機溶媒は、单一の溶媒、又は 2 若しくはそれよりも多くの異なる溶媒の混合からなっていてよい。

【0036】

これが異なる溶媒の混合である場合、2 ~ 5 種類の異なる無水溶媒を含有する混合物が好ましい。これは、貯蔵におけるインク組成物の安定性及び乾燥性を良好に制御できる媒体 (2) を提供することを可能にする。

【0037】

無水有機溶媒又はそれらの混合を含有するインク組成物は、迅速な乾燥時間が必要である場合、特にプラスチック、金属及びガラスのような疎水性の非吸収性基体への印刷で使用する場合に特に重要である。

【0038】

好ましい低融点媒体は、融点が60～125°Cである。有益な低融点固体としては、長鎖脂肪酸又はアルコール、好ましくはC₁₈～₂₄の炭素鎖を有するもの、及びスルホンアミドを挙げることができる。

【0039】

本発明のインク組成物は更に、インクジェットインクで通常使用する補助添加成分として、例えば粘度改良剤、表面張力改良剤、コゲーション(cogation)減少剤、イオン性又は非イオン性界面活性剤、及び導電性塩を含有することができる。

【0040】

これらの補助剤は好ましくは、0～5wt%の量で加える。

【0041】

本発明のインク組成物中の沈殿を防ぐために、使用する染料は純化されて清浄でなければならない。これは、既知の純化方法によって行うことができる。

【0042】

本発明の組成物を繊維織材料の印刷のために使用する場合、下記の組成を使用することが好ましい。

【0043】

織物繊維材料に印刷を行う場合、有益な添加剤及び溶媒は、水溶性非イオン性セルロースエーテル又はアルギン酸塩を含む。

【0044】

有益な水溶性非イオン性セルロースエーテルとしては例えば、メチル、エチル、ヒドロキシエチル、メチルヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル又はヒドロキシプロピルメチルセルロースを挙げることができる。好ましいものは、メチルセルロース、又は特にヒドロキシエチルセルロースである。セルロ

ースエーテルは通常、インクの重量に基づいて、インク中で0.01～2wt%、特に0.01～1wt%、好ましくは0.01～0.5wt%の量で使用する。

【0045】

有益なアルギン酸塩としては特に、アルカリ金属アルギン酸塩、好ましくはアルギン酸ナトリウムを挙げることができる。これらは通常、インクの全重量に基づいて、0.01～2wt%、特に0.01～1wt%、好ましくは0.01～0.5wt%の量で使用する。

【0046】

水溶性非イオン性セルロースエーテル及びアルギン酸塩の両方を、増粘剤として使用してインクを調節し、特定の粘度を有するようにする。

【0047】

好ましくはインク組成物の粘度は1～40mPa·s、特に5～40mPa·s、好ましくは10～40mPa·sである。インク組成物の粘度が10～35mPa·sであることが特に好ましい。

【0048】

好ましくはインク組成物の表面張力は、15～73mN/m、特に20～65mN/m、特に好ましくは30～50mN/mである。

【0049】

好ましくはインク組成物の導電率は、0.1～100mS/cm、特に0.5～70mS/cm、特に好ましくは1.0～60mS/cmである。

【0050】

インクは更に緩衝物質、例えばホウ砂、ホウ酸塩又はクエン酸塩を含むことができる。この例は、ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム及びクエン酸ナトリウムである。

【0051】

これらは特に、インクの全重量に基づいて、0.1～3wt%、好ましくは0.1～1wt%の量で使用し、pHを例えば5～9、特に6～8に調節する。クエン酸塩緩衝剤は、アルギン酸塩系インクで好ましい。

【0052】

更なる添加剤として、インクは例えばN-メチル-2-ピロリドン、又は特に1, 2-プロピレングリコールを含有することができる。これらは一般にインク中で、インクの全重量に基づいて、5~30 wt%、特に5~20 wt%、好ましくは10~20 wt%の量で使用する。

【0053】

インクは一般的な添加剤、例えば発泡抑制剤、又は特に真菌及び/又は微生物成長抑制剤を更に含有することができる。これらは一般に、インクの全重量に基づいて、0.01~1 wt%の量で使用する。

【0054】

水性アルカリインクは、従来の反応性印刷プロセスで使用して反応性染料を固定する一般的な少なくとも1種の塩基を含む。塩基は、液体の1リットルに対して10~100 g、好ましくは液体1リットルに対して10~50 gの量で使用する。有益な塩基としては例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、ホスホン酸二ナトリウム、ホスホン酸三ナトリウム、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア水、又はアルカリドナー、例えば塩化酢酸ナトリウム又はギ酸ナトリウムを挙げることができる。好ましくは炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、又はケイ酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合物を使用する。アルカリ液のpHは、一般に7.5~13.5、好ましくは8.5~12.5である。塩基と並んで、水性アルカリ液は、更なる添加剤、例えばハイドロトロピー剤(hydrotropicide)を含むことができる。好ましいヒドロトロピー剤は尿素であり、これは例えば液1リットルに対して25~200 g、好ましくは液1リットルに対して50~150 gの量で使用する。好ましくは繊維材料は、上述の予備処理の後で乾燥する。

【0055】

印刷の後で繊維材料を、好ましくは150°Cまで、特に80~120°Cの温度で乾燥し、そして熱処理プロセスを行って染料の固定又は印刷を完了することが有利である。

【0056】

熱処理は、例えば高温バッチプロセス、サーモゾルプロセス、又は好ましくは水蒸気プロセスによって行うことができる。水蒸気プロセスでは、印刷された繊維材料に例えれば、過熱又は非過熱水蒸気でスチーマー中における処理を、有利には95～180℃の温度で、有利には飽和水蒸気中で行う。その後、印刷された繊維材料を、従来の様式で水によって一般的に洗浄して、固定されていない染料を除去する。

【0057】

本発明は更に、インクジェット印刷プロセスのための水性印刷インクを提供する。これは、下記の(a)及び(b)を含有することを特徴とする：

- (a) 5～35wt%の、上記式(I)の少なくとも1種の染料、及び
- (b) 0.01～2wt%の、水溶性非イオン性セルロースエーテル又はアルギン酸塩。

【0058】

印刷インク及び式(I)の染料は、上述のようなものである。

【0059】

本発明の方法によって得られる印刷物は、良好な一般的堅牢性、例えば酸中ににおいてだけでなくアルカリ領域においても大きい繊維一染料の結合安定性、良好な光堅牢性、洗浄、水、海水、クロスダイイング(cross dyeing)及び汗に対する堅牢性のような良好な湿潤堅牢性、良好な塩素堅牢性、摩擦堅牢性、高温プレス及びプリーツ作成に対する堅牢性、及び鋭い輪郭、及び大きい色強度を有する。使用的印刷インクは、良好な安定性及び良好な粘度の性質に関して注目に値するものである。粘度は、印刷の間の高剪断力条件においても実際に変化しないままである。

【0060】

本発明の更なる面は、三色印刷での印刷インクの使用である。三色印刷は、全ての記録材料に関して非常に多くの用途がある。このタイプの印刷は通常、黄色、赤色及び青色のインク組成物で行う。

【0061】

本発明は更に、本発明の組成物で印刷した記録材料を提供する。

【0062】

下記の例は本発明を説明している。特に言及しない限り、温度はセルシウス度であり、割合及び百分率は重量によるものである。

【0063】

インク組成物の例：

インク組成物の個々の成分の割合

1～35部の、式(I)の染料及び／又はその塩、又は式(I)の様々な染料の混合、

65～99部の、水、又は水と有機溶媒、無水有機溶媒若しくは低融点の固体の混合を含む媒体、並びに随意に、

0～5部の、1又は複数の添加剤。

【0064】

本発明の組成物の全ての部の合計は100部である。

【0065】

本発明の好ましいインク組成物は、下記の成分からなる：

6部の、式(I)の染料及び／又はその塩、又は式(I)の様々な染料の混合

20部の、グリセロール、及び

74部の、水。

【0066】

上述の組成物は好ましくは、媒体を40℃まで加熱し、そして式(I)の染料又はその混合を加えることによって調製する。組成物はその後、室温まで冷却する。

【0067】

好ましくはこのインク組成物を使用して、紙又は紙状基体の印刷を行う。

【0068】

本発明の更なる好ましいインク組成物は、下記の成分からなる：

2部の、式(I)の染料及び／又はその塩、又は式(I)の様々な染料の混合

98部の、90部の水及び10部の2-ピロリドンからなる媒体。

【0069】

好ましくはインク組成物を使用して、紙又は紙状基体に印刷を行う。

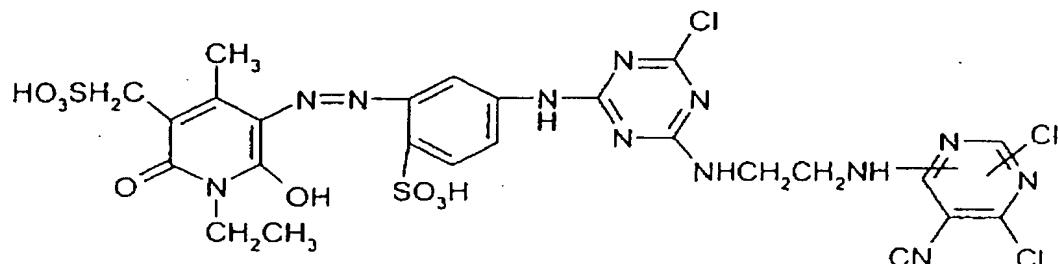
【0070】

[適用例]

[適用例 A]

97.5部の水と2-ピロリドンの混合物中（水と2-ピロリドンの比は90:10）の、2.5部のドイツ国特許公開第3918653号明細書の例76の下記の染料からなるインクを、HP880C Deskjet Printerに導入し、A4のHP Premium Inkjet紙（HP及びDeskjetは、Hewlett-Packard、米国カルフォルニア州パロアルトの登録商標）に印刷を行った。

【化7】



このようにして得られた緑がかった黄色の印刷物は、堅牢性が良好であった。

【0071】

この適用例は、上述のドイツ国特許公開第3918653号明細書の全ての例のために、同様な様式で使用できる。同様に個々の染料の混合を使用することができる。このようにして得られた印刷物は、堅牢性が良好であった。

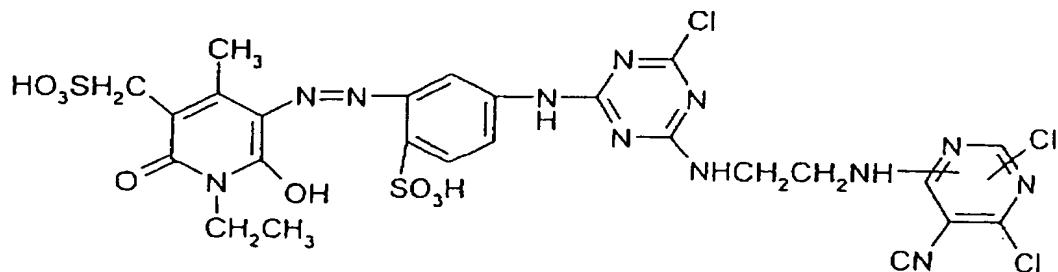
【0072】

[適用例B]

三色印刷の場合

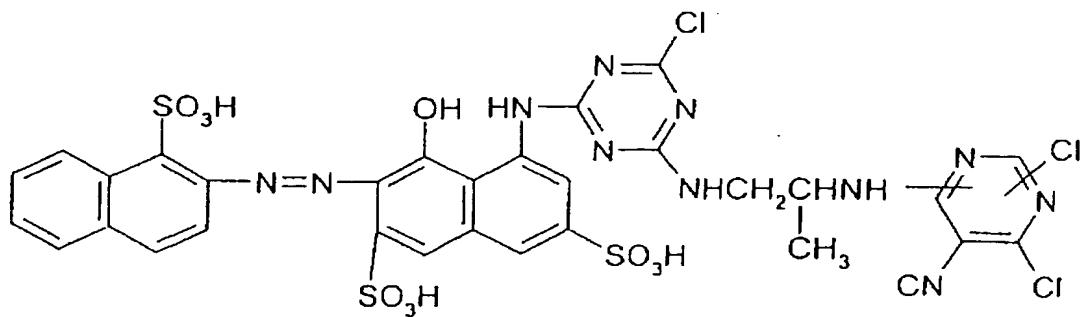
(a) ドイツ国特許公開第3918653号明細書の例76の下記の染料を、
適用例Aでのようにして使用するインク組成物：

【化8】



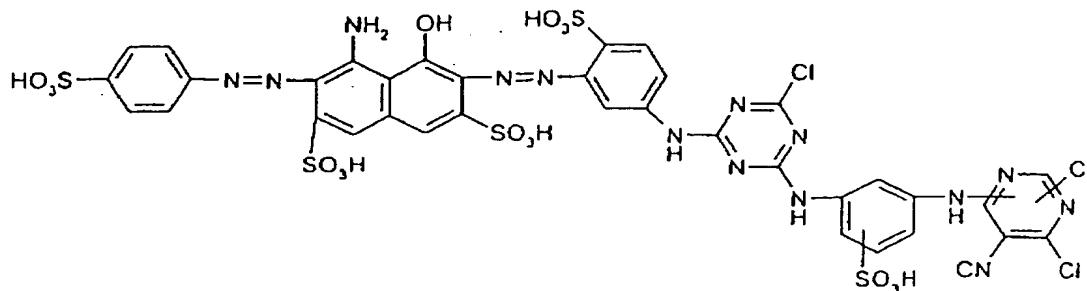
(b) ドイツ国特許公開第3918653号明細書の例321の下記の染料を
適用例Aでのようにして使用するインク組成物：

【化9】



(c) ドイツ国特許公開第3918653号明細書の例418の下記の染料を
適用例Aでのようにして使用するインク組成物：

【化10】



を、HP 880C Desktop Printerで共に使用し、A4のHP Premium Inkjet紙に印刷を行った。個々のインク組成物の選択は、色スペクトルの適当な適用を提供する。堅牢性が良好な印刷物が得られる。

【0073】

この適用例を、上述のドイツ国特許公開第3918653号明細書の全ての例のために同様な様式で使用することができる。同様に、個々の染料の混合を使用することができる。このようにして得られた印刷物は、堅牢性が良好である。

【0074】

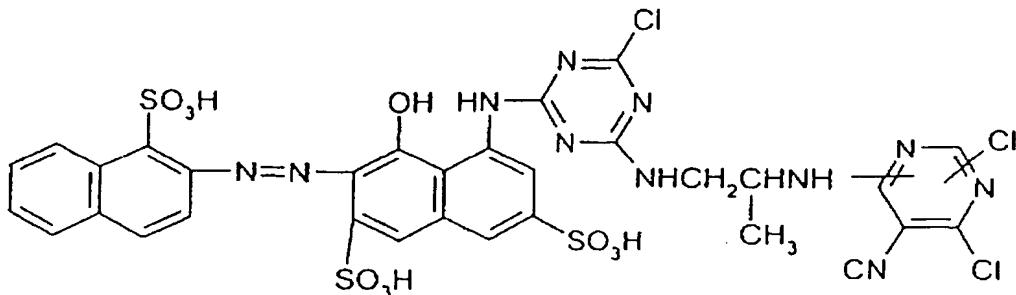
[適用例C]

(a) シルケット加工したコットンサテンに、30g／リットルの炭酸ナトリウムを含有する液体でパディングし、湿分率を70%にし、乾燥させる。

(b) 工程(a)でのようにして調製したコットンサテンを、下記の成分を含有する水性インクで、連続流れインクジェットヘッドを使用して印刷する：

15wt%の、ドイツ国特許公開第3918653号明細書の例321の下記の染料、

【化11】



0. 3 %の、ヒドロキシエチルセルロース

0. 5 w t %の、ホウ砂、及び

84. 2 w t %の、水。印刷物を、4分間にわたる102°Cの飽和蒸気中で完全に乾燥及び固定し、すすいで冷却し、沸騰状態で洗浄し、もう一度すすいで、そして乾燥させた。堅牢性が良好な赤色印刷物を得る。

【0075】

この適用例は、上述のドイツ特許公開第3918653号明細書の全ての例のために同様な様式で使用することができる。同様に、個々の染料の混合物を使用することができる。このようにして得た印刷物は堅牢性が良好である。

【0076】

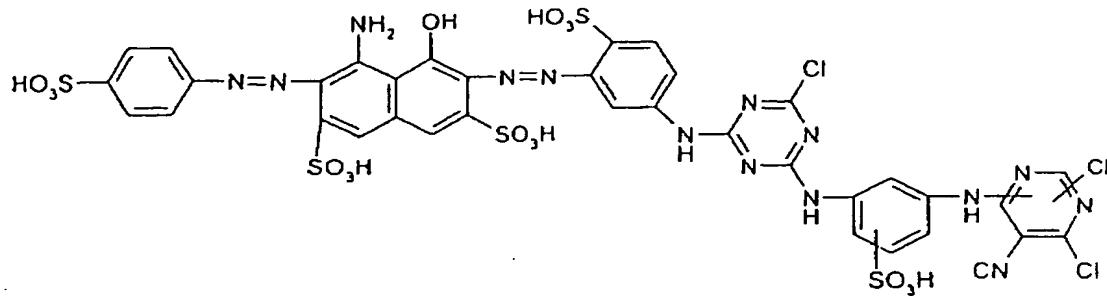
[適用例D]

(a) アルカリ処理ビスコース織物に、30 g / リットルの炭酸ナトリウムを含有する液体でパディングし、湿分率を70 %にし、乾燥させる。

(b) 工程 (a) でのようにして予備処理したビスコース織物を、下記の成分を含有する水性インクで、連続流れインクジェットヘッドを使用して印刷する：

15 w t %の、ドイツ特許公開第3918653号明細書の例418の下記の染料、

【化12】



15 wt %の、1, 2-プロピレングリコール、及び
70 wt %の、水。印刷物を、4分間にわたる102°Cの飽和蒸気中で完全に
乾燥及び固定し、すすいで冷却し、沸騰状態で洗浄し、もう一度すすいで、そし
て乾燥させる。堅牢性が良好な濃青色の印刷物が得られる。

【0077】

この適用例は、上述のドイツ特許公開第3918653号明細書の全ての例
のために同様な様式で使用することができる。同様に、個々の染料の混合物を使
用することができる。このようにして得た印刷物は堅牢性が良好である。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成14年3月18日(2002.3.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

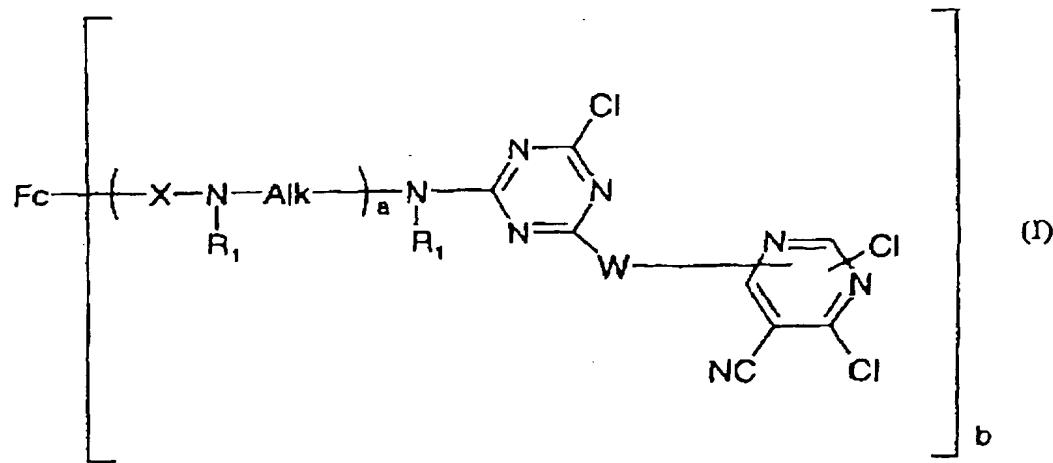
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクジェット印刷プロセスによる記録材料、特に纖維織物材料、紙及び紙状基体及びプラスチックフィルムの印刷のための、下記の(1)～(3)を含有する組成物の使用：

(1) 遊離酸若しくはその塩としての式(I)の少なくとも1種の染料、又はその混合：

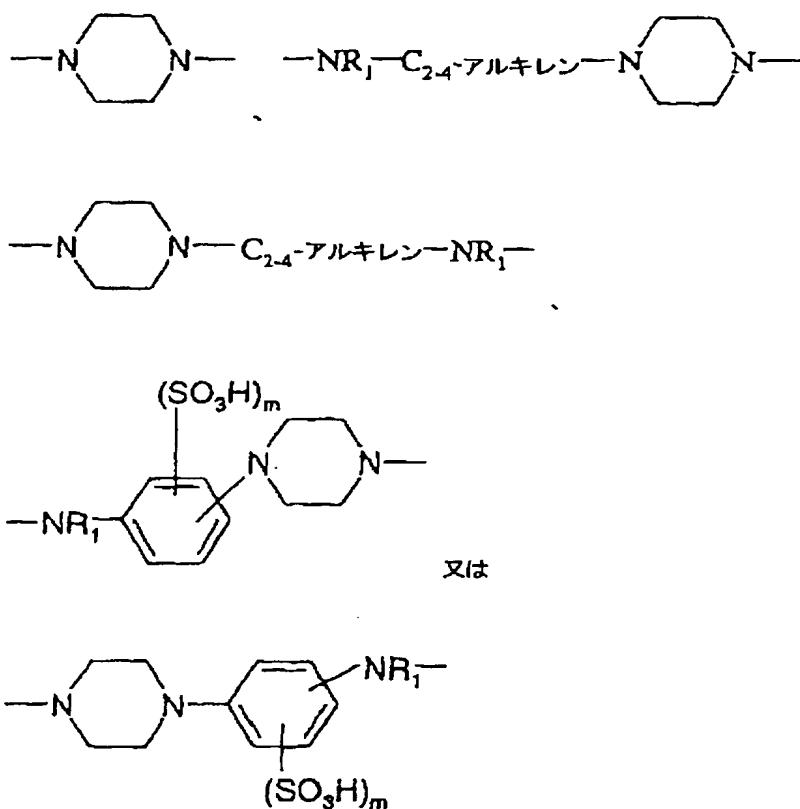
【化1】



(Fcは、アゾ、ホルマザン、フタロシアニン、アゾメチン、オキサジン、チアジン、フェナジン又はトリフェニルメタン系の、金属を含有しない又は金属を含有する水溶性発色団のラジカルであり、これは更なる纖維反応性基を有していてよい、

それぞれのaは、独立に0又は1であり、
 それぞれのbは、独立に1又は2であり、
 それぞれのXは、独立に直接結合、-CO-又は-SO₂-であり、
 それぞれのR₁は、独立に水素、不飽和のC₁~₄アルキル、又はヒドロキシ、
 ハロゲン、シアノ、-SO₃H-、-OSO₃H若しくは-COOHで置換された
 C₁~₄アルキルであり、
 それぞれのA1kは、独立にC₂~₄アルキレンであり、
 それぞれのWは、独立に-NR₁-B₁-NR₁、

【化2】



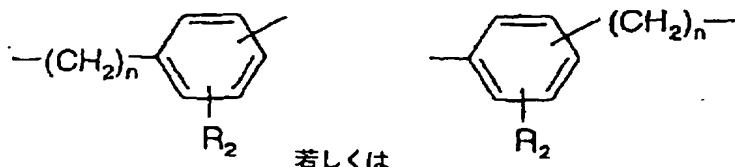
である、

(mは、0又は1であり、且つ

B₁は、C₂~₆アルキレン、間に-O-又は-NR₁-が存在するC₂~₆アルキレン鎖、1若しくは2のヒドロキシル基によって若しくはカルボキシル基によつ

て置換されたC₃～₆アルキレンであり、又は

【化3】



である、

(nは、0、1、2、3又は4であり、且つ

R₂は、水素、C₁～₄アルキル、C₁～₄アルコキシ、-COOH又は-SO₃H
である))) 、

(2) 水、又は水と有機溶媒、無水有機溶媒若しくは低融点の固体との混合物
を含む媒体、並びに

(3) 隨意の更なる添加剤。

【請求項2】 1～35部の、式(I)の染料及び／又はその塩、又は式(I)
の様々な染料の混合、

65～99部の、水、又は水と有機溶媒、無水有機溶媒若しくは低融点の固体
の混合を含む媒体、並びに隨意に、

0～5部の、1又は複数の添加剤、

を含有し、全ての部の合計が100であることを特徴とする、請求項1に記載の
組成物の使用。

【請求項3】 6部の、式(I)の染料及び／又はその塩、又は式(I)
の様々な染料の混合、

20部の、グリセロール、及び

74部の、水、

を含有することを特徴とする、請求項1又は2のいずれかに記載の組成物の使用

。

【請求項4】 2部の、式(I)の染料及び／又はその塩、又は式(I)の

様々な染料の混合、及び

98部の、90部の水及び10部の2-ヒロリドンからなる媒体、
を含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の組成物の使用。

【請求項5】 前記染料の合計重量に基づいて、塩の合計含有率が0.5wt%未満であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の組成物の使用。

【請求項6】 紙及び紙状基体、繊維織物材料及びプラスチックフィルム及びプラスチック透明体の印刷のための、請求項1～5のいずれかに記載の組成物の使用。

【請求項7】 前記記録材料の印刷のための多色印刷プロセスでの、請求項1～5のいずれかに記載の組成物の使用。

【請求項8】 三色印刷プロセスを使用することを特徴とする、請求項7に記載の組成物の使用。

【請求項9】 紙及び紙状基体、繊維織物材料及びプラスチックフィルム及びプラスチック透明体の印刷のための、請求項7又は8に記載の組成物の使用。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

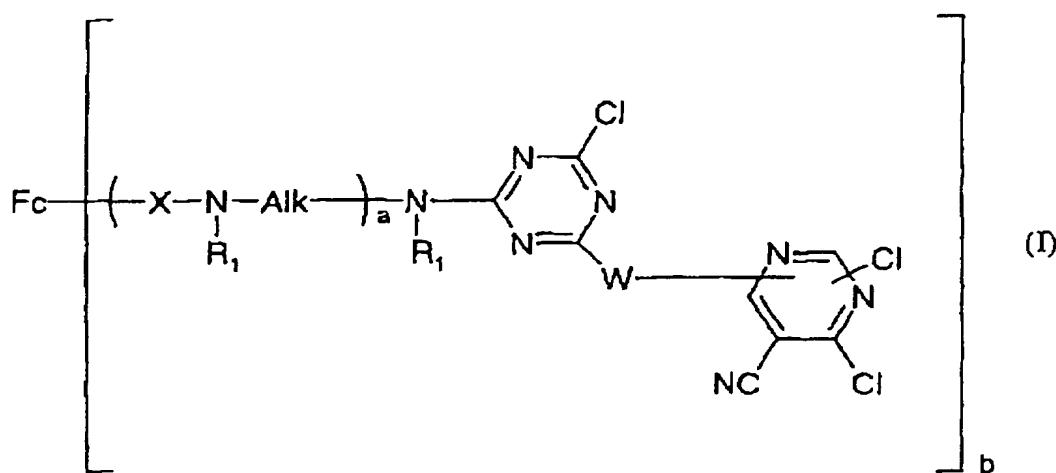
【補正の内容】

【0014】

本発明は、インクジェット印刷プロセスによって、記録材料、好ましくは紙及び紙状基体、繊維織物材料、プラスチックフィルム、及びプラスチック透明体に印刷するための組成物を提供する。この組成物は、下記の(1)～(3)を含有する：

(1) 遊離酸若しくはその塩としての式(I)の少なくとも1種の染料、又はその混合：

【化4】



(Fcは、アゾ、ホルマザン、フタロシアニン、アゾメチン、オキサジン、チアジン、フェナジン又はトリフェニルメタン系の、金属を含有しない又は金属を含有する水溶性発色団のラジカルであり、これらは更なる纖維反応性基を有していてよい、

それぞれのaは、独立に0又は1であり、

それぞれのbは、独立に1又は2であり、

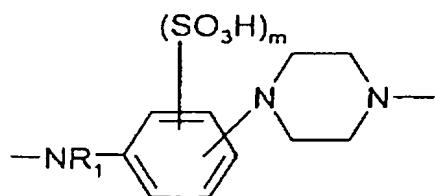
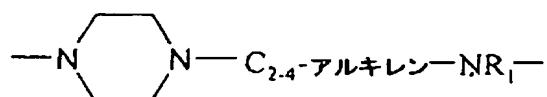
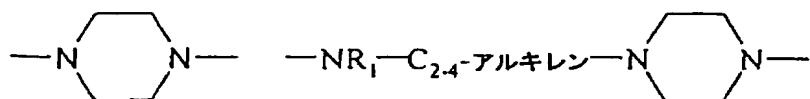
それぞれのXは、独立に直接結合、-CO-又は-SO₂-であり、

それぞれのR₁は、独立に水素、不飽和のC₁~₄アルキル、又はヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、-SO₃H-、-OSO₃H若しくは-COOHで置換されたC₁~₄アルキルであり、

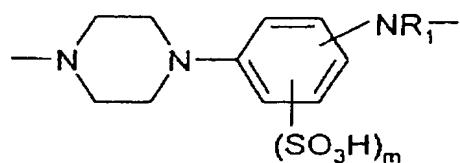
それぞれのAlkは、独立にC₂~₄アルキレンであり、

それぞれのWは、独立に-NR₁-B₁-NR₁、

【化5】



又は

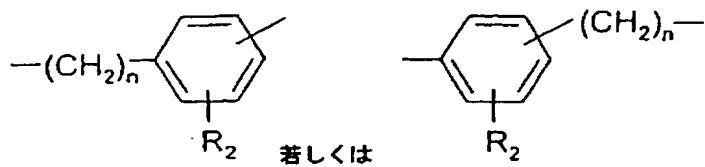


である、

(mは、0又は1であり、且つ

B₁は、C₂～₆アルキレン、間に-O-又は-NR₁-が存在するC₂～₆アルキレン鎖、1若しくは2のヒドロキシル基によって若しくはカルボキシル基によって置換されたC₃～₆アルキレンであり、又は

【化6】



である、

(nは、0、1、2、3又は4であり、且つ

R₂は、水素、C₁～₄アルキル、C₁～₄アルコキシ、-COOH又は-SO₃H
である)))、

(2) 水、又は水と有機溶媒、無水有機溶媒若しくは低融点の固体との混合物
を含む媒体、並びに

(3) 隨意の更なる添加剤。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l. Application No. PCT/IB 01/00508
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09B67/26 C09D11/00 C09B62/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09B C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 63005 A (CLARIANT FINANCE BVI LTD; CLARIANT INT LTD) 9 December 1999 (1999-12-09) page 7, paragraph 2; examples 7~10	1-10
Y	GB 2 219 804 A (SANDOZ LTD) 20 December 1989 (1989-12-20) the whole document & DE 39 18 653 A 21 December 1989 (1989-12-21) cited in the application	1-10
A	WO 98 53009 A (CLARIANT FINANCE BVI LTD; CLARIANT INT LTD ; KALWEIT DETLEF (DE)) 26 November 1998 (1998-11-26) abstract page 10, last paragraph	1-10
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on priority, claim(s) or which to cite to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
Z document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
4 July 2001	16/07/2001	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3010, Fax. 31 651 000 011, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Dauksch, H	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No. PCT/IB 01/00508
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation or document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 2 184 742 A (CANON KK) 1 July 1987 (1987-07-01) page 1, line 92 -page 2, line 16 page 3, line 1 - line 30	1-10
A	EP 0 713 903 A (BASF AG) 29 May 1996 (1996-05-29) abstract page 3, line 25; example 3	1-10
A	GB 2 330 556 A (ZENECA LTD) 28 April 1999 (1999-04-28) page 1, line 14 -page 3, line 7	1-10
A	GB 1 566 804 A (ICI LTD) 8 May 1980 (1980-05-08) page 1, line 60 - line 70	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			Int'l. Search Report No PCT/IB 01/00508	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9963005 A	09-12-1999	BR 9910840 A EP 1084196 A US 6127531 A	20-02-2001 21-03-2001 03-10-2000	
GB 2219804 A	20-12-1989	AT 398978 B AT 144389 A CH 678186 A DE 3918653 A EG 19298 A ES 2016026 A FR 2632651 A HK 134294 A IT 1231922 B JP 2034667 A JP 2641943 B PT 90839 A, B US 5227477 A ZA 8904538 A	27-02-1995 15-07-1994 15-08-1991 21-12-1989 29-02-1996 01-10-1990 15-12-1989 09-12-1994 15-01-1992 05-02-1990 20-08-1997 29-12-1989 13-07-1993 27-02-1991	
WO 9853009 A	26-11-1998	BR 9809675 A CN 1266153 T EP 0983321 A TR 9902699 T US 6084077 A	11-07-2000 31-05-2000 08-03-2000 21-09-2000 04-07-2000	
GB 2184742 A	01-07-1987	DE 3642571 A HK 69191 A JP 62283175 A SG 88491 G US 4849770 A JP 7042428 B JP 62260873 A	19-06-1987 06-09-1991 09-12-1987 22-11-1991 18-07-1989 10-05-1995 13-11-1987	
EP 0713903 A	29-05-1996	DE 4441960 A BR 9505512 A CA 2163387 A JP 8225754 A	30-05-1996 28-10-1997 26-05-1996 03-09-1996	
GB 2330556 A	28-04-1999	NONE		
GB 1566804 A	08-05-1980	DE 2733959 A	02-02-1978	

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	マークコード (参考)
D 0 6 P	5/00	1 1 1	C O 9 B 62/20
// C 0 9 B	62/20		62/245
	62/245		62/26
	62/26	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
(72) 発明者	ガイゼンペルガー, ヨーゼフ ドイツ連邦共和国, 65843 ズルツバッハ, イム ハインデル 5		
(72) 発明者	リッター, ヨーゼフ ドイツ連邦共和国, 65812 バット ゾー デン, ハイングラーーベンシュトラーセ 17 ア-		
(72) 発明者	マホルト, ハンストビアス ドイツ連邦共和国, 64297 ダルムシュタ ット, バルトシュトラーセ 20		
(72) 発明者	ブツィク, アンドレアス ドイツ連邦共和国, 63526 エルレンゼー, ダムシュトラーセ 14		
F ターム (参考)	2C056 FC01 2H086 BA19 BA21 BA22 BA52 BA53 BA56 BA59 BA62 4H056 JA02 JA05 JA06 JA10 JA14 JB01 JB02 JD08 JD20 4H057 BA07 BA24 BA26 DA01 GA06 4J039 BC07 BC11 BC13 BC20 BC32 BC39 BC51 BC52 BC53 BC54 BC55 BC60 BC68 BC72 BC73 BC74 BC75 BC76 BC77 BC78 BC79 BE02 BE12 CA06 EA36 EA40 FA02 FA03 GA24		